

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1986-041889 [06] WPIX

DNN N1986-030634 DNC C1986-017829

TI Preparing polyester by reacting epoxide with anhydride - using as catalyst aluminium porphyrin complex and organic quat. salt.

DC A23 E12 G08 S06

IN KOICHI, S; MASAHIDE, I; SHOHEI, I; TAKUZO, A

PA (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

CYC 2

| | | | | | |
|----|-------------|---|--------------------|---|------------|
| PI | US 4565845 | A | 19860121 (198606)* | 7 | <-- |
| | JP 61064722 | A | 19860403 (198620) | | |
| | JP 61064723 | A | 19860403 (198620) | | |
| | JP 61064724 | A | 19860403 (198620) | | |
| | JP 04003409 | B | 19920123 (199208) | | |
| | JP 04049846 | B | 19920812 (199236) | 6 | C08G063-42 |
| | JP 04049847 | B | 19920812 (199236) | 5 | C08G063-42 |

ADT US 4565845 A US 1985-706181 19850227; JP 61064722 A JP 1984-185968 19840905; JP 61064723 A JP 1984-185969 19840905; JP 61064724 A JP 1984-185970 19840905; JP 04003409 B JP 1984-185968 19840905; JP 04049846 B JP 1984-185969 19840905; JP 04049847 B JP 1984-185970 19840905

FDT JP 04049846 B Based on JP 61064723; JP 04049847 B Based on JP 61064724

PRAI JP 1984-185968 19840905; JP 1984-185969 19840905;
JP 1984-185970 19840905

IC ICM C08G063-42

ICS C08G063-64; C08G063-76; C08G063-84; C08G063-87

AB US 4565845 A UPAB: 19930922

A polyester is produced by reacting an acid anhydride with an epoxide using as catalyst an aluminium porphyrin complex and an organic quaternary salt. The polyester can be further reacted with an epoxide, opt. with an anhydride or CO₂ gas, in the presence of the above catalyst to produce a block copolymer.

The aluminium porphyrin complex has the formula (I) where X is halogen, alkyl or alkoxy and R is H or phenyl, which can be substd., e.g. tetraphenylporphinato-aluminium chloride (I). The quat. salt can be phosphonium or ammonium, e.g. ethyl terphenyl phosphonium bromide (II).

USE/ADVANTAGE - The polyester has a narrow molecular weight distribution (Mw/Mn less than 1.5). It is used for coating or moulding or as an adhesive toner in electrophotography.

0.0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A02-A07; A05-E01A1; A05-H01; A10-D02; E05-B03; E05-G02; E05-G03A;
E10-A22; G02-A02E; G03-B02E3; G06-G05
EPI: S06-A04C1

=>

⑫ 特 許 公 報 (B2)

平4-49847

⑤ Int. Cl.⁸

C 08 G

63/42

63/64

63/84

63/87

識別記号

NMJ

NQB

NMX

NMT

庁内整理番号

7211-4 J

7211-4 J

7211-4 J

7211-4 J

⑭公告 平成4年(1992)8月12日

発明の数 2 (全5頁)

⑬発明の名称 ブロックコポリマーの製造法

⑯特 願 昭59-185970

⑰公 開 昭61-64724

⑱出 願 昭59(1984)9月5日

⑲昭61(1986)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月1日 青山学院大学において開催された社団法人日本化学会第49春季年会において発表

⑳発 明 者 井 上 祥 平 東京都文京区白山3丁目7番1号 東大小石川宿舍
㉑発 明 者 相 田 卓 三 東京都文京区本郷5丁目1番3号 コーポ菊坂403号
㉒発 明 者 石 川 正 英 東京都杉並区荻窪4丁目13番12号 コーポ藤苑201号
㉓出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉔代 理 人 弁理士 若林 邦彦
審 査 官 鐘 尾 み や 子

1

2

㉕特許請求の範囲

1 アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させることを特徴とするブロックコポリマーの製造法。

2 アルミニウムボルフィリン錯体が、テトラフェニルボルフィナートアルミニウムクロリドである特許請求の範囲第1項記載のブロックコポリマーの製造法。

3 有機第四級塩がエチルトリフェニルホスホニウムブロミドである特許請求の範囲第1項または第2項記載のブロックコポリマーの製造法。

4 アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させてブロックコポリマーを製造し、さらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させることを特徴とするブロックコポリマーの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、分子量分布の狭い、ブロックコポリ

マーの製造法に関する。

(従来技術)

従来、ポリエステルやポリカーボネートなどの縮合系ポリマーにおいて、分子量分布の狭いポリマーを直接製造することは非常に困難であり、分子量のそろったポリマーを得る為には分別などの方法を使用せねばならなかった。

また縮合系ポリマーの場合は、縮合・分解が同時に起こる為、ランダムコポリマーとなり、ブロックコポリマーは一般的に得られなかった。

本発明者らは、分子量分布の狭いブロックコポリマーを製造することを目的に種々検討を重ねた結果、本発明者らがエポキシドのホモ・ポリマーの製造触媒として発見した (Die Makromolekulare Chemie, 182 (4), 1073-9 (1981)) アルミニウムボルフィリン錯体に加えて有機第四級塩を触媒として組み合わせて用いることが、前記目的のために好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

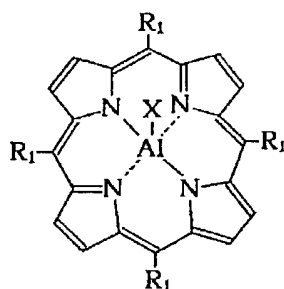
20 (発明の目的)

本発明は、分子量分布の狭いブロックコポリマーの製造法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

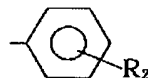
本発明は、アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させるブロックコポリマーの製造法ならびにこのブロックコポリマーにさらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させるブロックコポリマーの製造法に関する。

第一の発明において用いられるアルミニウムポルフィリン錯体は、有機アルミニウム化合物と、
10 ポルフィリンとを反応させて得られるもので、下記の構造で示される。



ここで、Xはハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基

R₁は水素または



R₂は水素、ハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基である。

例えばテトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロリド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメトキシド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメチルなどがある。

このアルミニウムポルフィリン錯体は、例えば不活性気体の雰囲気中、溶媒の存在下にポルフィンに約等モルの有機アルミニウム化合物を加え、室温で反応させることにより得られる公知の化合物である。

アルミニウムポルフィリン錯体の製造には、ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンを用いることが出
40 来る。

置換基としては、

クロリド、ブロミドなどのハロゲン、
メチル基、エチル基などのアルキル基、

メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、
を用いることが出来る。

ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンそれぞれ例えばベンズアルデヒドとピロールまたは、対応する置換基で置換されたベンズアルデヒドとピロールから常法により製造される。

有機アルミニウム化合物としては、

ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハ
15 ライド、

ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド
15

などを用いることが出来る。

溶媒としては、

ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、
塩化エチレン、クロロホルム、ジクロロエタン
20 等のハロゲン化炭化水素
等が使用出来る。

溶媒の使用量は任意に選択できる。

またアルミニウムポルフィリン錯体と組み合わせて用いる有機第四級塩としては、

エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムヨー
25 ジド等のホスホニウム塩、

テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム塩
30 などを
用いることが出来る。

特にエチルトリフェニルホスホニウムブロミドを用いることが好ましい。

次に、本発明に用いられる酸無水物としては、
35 無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水マレイン酸
などがある。

これらは単独であるいは2種以上組み合わせ、エポキシドとの反応に用いることが出来る。

本発明に用いられるエポキシドとしては、

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン等の末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、

シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド等の三員環エポキシ基を有する脂環式アルキレンオキシド、

スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の三員環エポキシ基を有する芳香族アルキレンオキシド

などがある。

これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用出来る。

本発明におけるポリエステルは、無溶媒もしくは溶媒の存在下に、酸無水物とエポキシドの混合物にアルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を加えて行なわれる。不活性気体として窒素を用いることが好ましい。

溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが、特にハロゲン化炭化水素が好ましい。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

酸無水物とエポキシドの割合は、特に制限しないが、酸無水物とエポキシドが等モルであることが好ましい。

アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の使用割合には、特に制限はないが、通常アルミニウムボルフィリン錯体1モルに対して、有機第四級塩は、1/10倍モルから10倍モルの範囲で用いられ、ほぼ等モルであることが好ましい。

またアルミニウムボルフィリン錯体に対するエポキシドの割合には、特に制限はないが、金属ボルフィリン錯体1モルに対して、エポキシドを10倍モルから1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつて得られたポリエステルさらに炭酸ガスとエポキシドを反応させるが、このエポキシドとしては、前述の各種エポキシドが用いられる。これらは、単独であるいは2種以上組み合わせて使用出来る。

これらのエポキシドの割合は、特に制限しないが、ポリエステルの製造の際に用いられたアルミニウムボルフィリン錯体1モルに対し、10倍から1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

炭酸ガスおよびエポキシドとポリエステルの反応は、例えば製造されたポリエステル、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系中にエポキシドを加えて、さらに炭酸ガスを吹き込みつつ行なわれる。

反応系は、炭酸ガスにより加圧され、30~50気圧に保たれていることが好ましい。

反応は室温において十分進行する。

第二の発明においては、このようにして得られたブロックコポリマーならびにアルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系にさらにエポキシドまたは酸無水物とエポキシドを加え、反応させ、さらに多元のブロックコポリマーが得られる。ここで用いる酸無水物とエポキシドとしては、前述のポリエステルの製造の際に用いられた酸無水物と、エポキシドを用いることが出来る。酸無水物は必ずしも用いなくてもよい。

酸無水物は単独であるいは2種以上組み合わせて、またエポキシドも単独であるいは2種以上組み合わせて用いることが出来る。

酸無水物とエポキシドの割合は特に制限しないが、酸無水物とエポキシドが等モルであることが好ましい。

この反応は室温でも十分進行するが、加熱することも出来る。

また不活性気体として、窒素を用いることが好ましい。さらに、必要に応じ、溶媒を加えてもよい。溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが、特にハロゲン化炭化水素が好ましい。

また、エポキシドの使用割合は、特に制限はないが、アルミニウムボルフィリン錯体1モルに対し10倍モルから1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

さらに酸無水物およびエポキシドとブロックコポリマーの反応は、ブロックコポリマーが製造され、アルミニウムボルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する反応系中に酸無水物およびエポキシドに加えて行なわれる。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

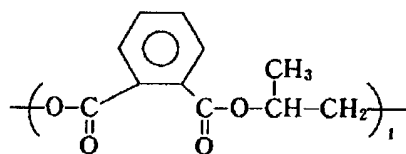
本発明の製造法によつて得られるブロックコポリマーについて酸無水物として無水フタル酸を用

7

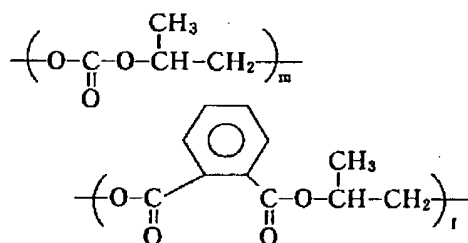
8

い、エポキシドとしてプロピレンオキシドを用いた場合を例にして説明する。

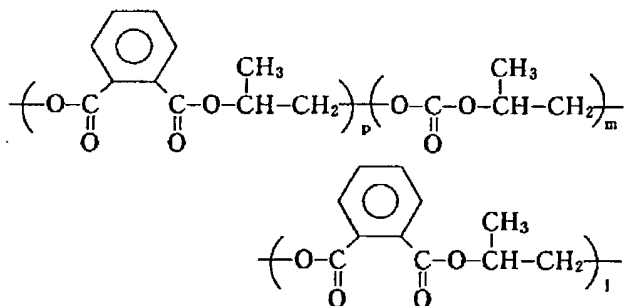
無水フタル酸とプロピレンオキシドより次の式で示されるポリエステルが製造され、



このポリエステルにプロピレンオキシドと炭酸ガスを反応させる場合には、



*20



で示されるブロックコポリマーCが得られる。

上式において1, m, n, pは正の整数である。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

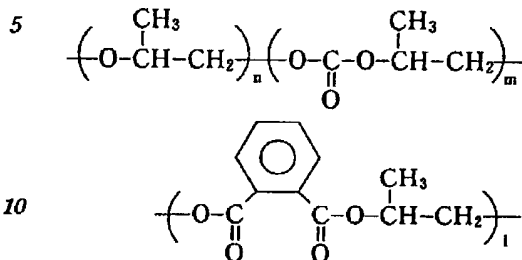
参考例1(アルミニウムボルフィリン錯体の製造)

冷却管を付けた4ℓのフラスコにベンズアルデヒド80ml(84.8g)とピロール56ml(53.6g)をプロピオン酸3ℓに入れ、30分間還流下にて反応させた後、1昼夜放置した。

混合物をろ過した後、メタノールクロロホルム混合溶媒(重量で1対1)で再結晶を行ない精製した。このようにして得られたα, β, γ, δ-テトラフェニルボルフィンは収率20%であつ

*で示されるブロックコポリマーAが得られる。

さらに、ブロックコポリマーAにプロピレンオキシドを反応させる場合には、



で示されるブロックコポリマーBが得られ、ブロックコポリマーAにプロピレンオキシドと無水

15 フタル酸を反応させる場合には、

た。

このα, β, γ, δ-テトラフェニルボルフィン0.61gとジエチルアルミニウムクロリド0.12gを窒素雰囲気下で塩化メチレン溶媒20mlの存在下に室温で反応させ、ボルフィリン錯体触媒〔I〕[α, β, γ, δ-テトラフェニルボルフィナートアルミニウムクロリド] 0.68gを含有する触媒溶液20mlを得た。

実施例 1~8

40 無水フタル酸25mmolおよびプロピレンオキシド25mmolを塩化メチレン5mlに溶解した後、参考例1で合成したボルフィリン錯体触媒〔I〕及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミドを、それぞれ1mmolずつ含む塩化メチレン溶液20ml

を加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌しつつ反応を行ないポリエステル(1)を得た。

得られたポリエステル(1)のプレポリマーを窒素置換した100mlステンレスオートクレーブに移し、直ちに炭酸ガス置換を行ない表1に示すエポキシド(1)を、ポリフイリン錯体触媒〔I〕に対し、113倍モル加え、直ちに炭酸ガスで系を50気圧に加圧し反応を行なわせた。

その後、系から過剰の炭酸ガスを除き、ポリエステルーbーポリカーボネートのブロックコポリ*

*マー(1)を得た(表1)。

この系に再び無水フタル酸とプロピレンオキシドの混合物(プレポリマーであるポリエステル(1)に対して、それぞれ35倍モル)を加え、さらに反応を行なつた。

最終組成物は、ポリエステルーbーポリカーボネートーbーポリエステルのブロックコポリマー(2)であり、表1記載の分子量及び分子量分布を示している。

表

1

| 実施例 | ポリエステル(1) 〔プレポリマー〕 | | エポキシド(1) | ブロックコポリマー(1) | | ブロックコポリマー(2) | |
|-----|-----------------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 平均分子量(Mn) | 分子量分布(Mw/Mn) | | 平均分子量(Mn) | 分子量分布(Mw/Mn) | 平均分子量(Mn) | 分子量分布(Mw/Mn) |
| 8 | 2600 | 1.12 | エチレンオキシド | 4400 | 1.10 | 5700 | 1.14 |
| 9 | 2300 | 1.13 | プロピレンオキシド | 5900 | 1.11 | 8000 | 1.19 |
| 10 | 2600 | 1.12 | 1-ブチレンオキシド | 3800 | 1.12 | 5400 | 1.12 |
| 11 | 2500 | 1.09 | シクロヘキセンオキシド | 6800 | 1.11 | 8500 | 1.15 |
| 12 | 2500 | 1.09 | フェニルグリシジルエーテル | 5600 | 1.12 | 8400 | 1.12 |
| 13 | 2500 | 1.09 | スチレンオキシド | 3500 | 1.10 | 5700 | 1.12 |
| 14 | 2500 | 1.09 | cis-2-ブチレンオキシド | 2900 | 1.07 | 4800 | 1.10 |
| 15 | 2500 | 1.09 | trans-2-ブチレンオキシド | 3500 | 1.08 | 5700 | 1.10 |

分子量の測定は、ポリスチレンゲルを充填した4本のカラム(東洋曹達製ガラムmix-mix-3000-2000)にテトラヒドロフラン溶媒を用いて、カラム温度38℃で行なつた。分子量の算出は、得られたGPCスペクトルを標準ポリスチレ

ンのGPCスペクトルで検量し行なつた。

(発明の効果)

本発明の製造法により、分子量分布の狭いブロックコポリマーを、室温下の温和な条件で得ることが出来る。